



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104136667 B

(45)授权公告日 2019.01.15

(21)申请号 201380009941.5

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

(22)申请日 2013.02.15

有限责任公司 11258

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 肖善强

申请公布号 CN 104136667 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2014.11.05

D01F 1/10(2006.01)

(30)优先权数据

D01F 1/06(2006.01)

12155820.9 2012.02.16 EP

D01F 6/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

D06P 3/79(2006.01)

2014.08.18

C08J 3/20(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08K 7/02(2006.01)

PCT/EP2013/053040 2013.02.15

C08L 23/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

B29C 70/06(2006.01)

W02013/120983 EN 2013.08.22

C08J 5/04(2006.01)

(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

(56)对比文件

司

CN 1942613 A, 2007.04.04, 说明书第2、33、
34、36、38页。

地址 荷兰海尔伦

CN 1981073 A, 2007.06.13, 权利要求1-16.

(72)发明人 乔瓦尼·约瑟夫·艾达·亨森

WO 2009/076990 A1, 2009.06.25, 说明书第
6页第10-22行, 第10页第23-27行.

皮托·佛达斯多克

CN 101528998 A, 2009.09.09, 权利要求1-
15, 说明书第3页.

审查员 吴万涛

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

增强UHMWPE制品的着色的方法、经着色的制
品和包含该制品的产品

(57)摘要

本发明涉及增强经着色模制的UHMWPE制品
的颜色强度的方法, 其包括如下步骤:a)提供
UHMWPE、着色剂和颜色增强剂,b)将UHMWPE模制
成模制制品,c)在模制步骤之前或者模制步骤时
向UHMWPE中添加颜色增强剂, 以及d)在模制步骤
之前或者模制步骤时或者模制步骤之后向
UHMWPE中添加着色剂, 其中所述颜色增强剂是硬
度比不存在颜色增强剂时测定的模制制品的硬
度更高的材料。

1. 一种用于增强经着色模制的UHMWPE制品的颜色强度的方法,其包括如下步骤:
 - a) 提供UHMWPE、着色剂和颜色增强剂,所述着色剂为染料或颜料,
 - b) 将所述UHMWPE模制成模制的UHMWPE制品,
 - c) 在模制步骤之前或者模制步骤时向所述UHMWPE中添加所述颜色增强剂,以及
 - d) 在模制步骤之前或者模制步骤时或者模制步骤之后向所述UHMWPE中添加所述着色剂,

其中所述模制的UHMWPE制品是UHMWPE纤维并且模制步骤是凝胶纺丝步骤,并且其中所述颜色增强剂是硬度比不存在所述颜色增强剂时测定的模制制品的硬度更高且具有至少4的莫氏硬度的材料,并且所述颜色增强剂包含直径为至少0.01微米且至多25微米的硬纤维或颗粒。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述着色剂在模制步骤后通过包含着色剂的溶液的方式添加到方法中。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述模制制品包含0.1-20体积%的颜色增强剂。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于至少一部分的所述颜色增强剂是纵横比至少3的硬纤维。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述颜色增强剂由玻璃、矿物或金属制成,或者是碳纤维。

6. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述硬纤维是纺丝纤维。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述模制制品是纤维,其中所述纤维的纤度为至多15dtex。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述着色剂是染料。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述着色剂具有至多2000g/mol的分子量。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述着色剂选自由偶氮染料、喹酞酮染料和蒽醌染料组成的组。

11. 具有增强的颜色强度的经着色模制的UHMWPE制品,其是通过如权利要求1至10中任意一项所述的方法能够获得的。

12. 包含如权利要求11所述的经着色模制的UHMWPE制品的织物。

增强UHMWPE制品的着色的方法、经着色的制品和包含该制品的产品

[0001] 本发明涉及用于增强经着色模制 (colored molded) 的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 制品的颜色强度 (color intensity) 的方法。

[0002] 用于增强经着色模制的UHMWPE制品的方法从EP 0873445中是已知的。EP 0873445描述了经着色的UHMWPE纱线，其包含高度取向的纤维，该纤维基本上由重均分子量为至少400kg/mol的聚乙烯组成。EP 0873445的纤维是通过在超临界溶剂条件下用溶解于超临界二氧化碳中的分散染料处理纤维来制备的。与使用溶解于非超临界溶剂诸如庚烷中的染料的处理相比，在超临界溶剂条件下的这种处理得到的纤维具有更高的颜色强度和更好的均匀性。

[0003] 尽管如此，通过EP 0873445中所描述的方法获得的纱线的颜色强度依然可以被进一步优化。

[0004] 本发明的一个目标是提供具有优化颜色的经着色模制的UHMWPE制品的制造方法。具体来说，本发明的目标是提供具有改善的颜色强度的经着色模制的UHMWPE制品。本发明的另一个目标是提供清洗时具有良好的色牢度的经着色模制的UHMWPE制品。

[0005] 根据本发明可以实现该目标，其中本发明的方法包括如下步骤：

[0006] a) 提供UHMWPE、着色剂和颜色增强剂，

[0007] b) 将UHMWPE模制成模制制品，

[0008] c) 在模制步骤之前或者模制步骤时向UHMWPE中添加颜色增强剂，以及

[0009] d) 在模制步骤之前或者模制步骤时或者模制步骤之后向UHMWPE中添加着色剂，

[0010] 其中该颜色增强剂包括硬度比不存在该颜色增强剂时测定的模制制品的硬度更高的材料。

[0011] 令人惊奇地观察到，本发明的方法得到了具有增强的颜色强度的经着色模制的制品。还观察到经着色模制的制品清洗时可以具有优化的色牢度。

[0012] 本发明的一个重要方面是发现了当UHMWPE制品还包含根据本发明的颜色增强剂时，模制的UHMWPE制品的颜色强度可以得到提高。在本发明的上下文中，“颜色增强剂”被理解为这样的添加剂，该添加剂增强经着色制品的颜色强度同时优选地提供良好的色牢度。所述添加剂包括由硬度比不存在该颜色增强剂时测定的模制制品的硬度更高的材料制成的颗粒。赋予颜色强度的材料可以是有机的或者无机的。优选地，该材料是无机材料。在本发明的上下文中，“无机材料”被理解为基本上没有共价键碳原子的材料，因此排除了诸如烃、尤其聚合物材料的任何有机材料。具体地，无机材料指的是如下化合物，包括金属、金属氧化物、粘土、二氧化硅、硅酸盐或它们的混合物，而且包括碳化物、碳酸盐、氰化物以及碳的同素异形体，诸如钻石、石墨、石墨烯、富勒烯和碳纳米管。无机颜色增强剂的使用提供了具有优化的颜色强度的制品，同时该模制制品的机械性质未受到负面影响。优选地，无机材料是玻璃、矿物或金属，或者是碳纤维。

[0013] 优选地，用于生产颜色增强剂的材料具有至少2.5、更优选地至少4、最优选地至少6的莫氏硬度。可用的材料包括但不限于金属、金属氧化物诸如铝氧化物、金属碳化物诸如

碳化钨、金属氮化物、金属硫化物、金属硅酸盐、金属硅化物、金属硫酸盐、金属磷酸盐和金属硼化物。其它实例包括二氧化硅和碳化硅。也可以使用其他陶瓷材料以及上述材料的组合。

[0014] 颜色增强剂的颗粒尺寸、颗粒尺寸分布、颗粒直径和颗粒的数量都是优化颜色强度同时保持模制制品的机械性质的重要参数。可以使用颜色增强剂的颗粒形式，其中粉末形式通常是合适的。对于基本上球形的颗粒来说，平均颗粒尺寸基本上等于平均颗粒直径。对于基本上椭圆形 (oblong) 的颗粒诸如针状物或纤维来说，颗粒尺寸可以指沿颗粒长轴的长度维度，而平均颗粒直径或简称直径指的是垂直于该椭圆形长度方向的横截面的平均直径。

[0015] 合适的颗粒尺寸和直径的选择取决于加工过程和模制制品尺寸。在通过纺丝方法生产的模制制品的情况下，颗粒应该足够小，从而容易地穿过喷丝头孔。可以选择足够小的颗粒尺寸和直径，以避免纤维拉伸性质明显恶化。颗粒尺寸和直径可以具有对数 (log) 正态分布。

[0016] 在一个优选的实施方式中，颜色增强剂的直径为至多25微米、优选地至多20微米以及甚至更优选地至多15微米。具有较低直径的颜色增强剂可以导致更均匀的模制制品，并且可以导致模制制品中更少的表面缺陷，尤其是如果通过挤出来制备模制制品时。

[0017] 在另一个优选的实施方式中，颜色增强剂的直径为至少0.01微米、优选地至少0.1微米以及甚至更优选地1微米。具有较大直径的颜色增强剂可导致在本发明的方法中的优化的模制步骤。

[0018] 根据本发明的合适的模制制品可以包含0.1-20体积%、优选地1-10体积%、甚至更优选地2-7体积%的颜色增强剂。

[0019] 在本发明的一个优选的实施方式中，至少一部分的颜色增强剂是纵横比至少3的硬纤维，更优选地颜色增强剂基本上由纵横比至少3的硬纤维组成。本文中“硬纤维”理解为硬度比不存在该硬纤维时测定的模制制品的硬度更高的纤维。

[0020] 在另一个优选的实施方式中，硬纤维的纵横比为至少6、更优选地至少10。这是因为包含这种模制制品的产品不仅表现出良好的颜色强度，而且可以提供提高的耐切割性。

[0021] 硬纤维的纵横比是硬纤维的长度与直径的比。硬纤维的直径和纵横比可以通过使用SEM照片来容易地确定。对于直径来说，可以拍摄分散在表面上的硬纤维本身的SEM图，并测定随机选择的100个位置上的直径，然后计算所获得的100个值的算术平均值。对于纵横比来说，可以拍摄在根据本发明的模制制品中的硬纤维的SEM图片，并且测量模制制品表面上或者刚好在模制制品表面下显现出的硬质纤维的长度。优选地，采用背散射电子拍摄SEM图片，从而在模制制品的硬纤维与表面之间提供更好的对比度。

[0022] 合适的硬纤维的好的例子是由玻璃、矿物或金属制成的，或者是碳纤维。

[0023] 优选地，硬纤维是纺丝纤维。这种纤维的优点是该纤维的直径具有相当恒定的值或者至少在一定范围内。由于此原因，在多个性质诸如根据本发明的模制制品中的机械性质方面，没有或者仅有非常有限的散布 (spread)。甚至当在根据本发明的模制制品中使用相对高负载的颜色增强剂时，依然如此。

[0024] 这种纺丝硬纤维的好的例子是通过本领域技术人员所公知的旋转技术纺出的细的玻璃纤维或矿物纤维。

[0025] 可以生产连续长丝 (continuous filament) 形式的硬纤维, 该连续长丝随后被研磨成具有短得多的长度的硬纤维。这种研磨过程可以降低至少一部分的硬纤维的纵横比。或者, 可以生产不连续的长丝, 例如通过喷射纺丝来生产, 可选地随后进行研磨并用于本发明的方法中。可以在模制制品的生产过程中使硬纤维经受其纵横比的降低。

[0026] 在一个实施方式中, 碳纤维被用作硬纤维。最优先地, 使用直径为3-10微米、更优先地4-6微米的碳纤维。包含碳纤维的模制制品示出了改善的导电性, 这使得能够静电放电。

[0027] 优先地, 在根据本发明的模制制品中硬纤维具有至多20微米、更优先地至多15微米、最优先地至多10微米的平均直径。在模制制品的尺寸较低的情况下, 优先的是也具有较低直径的硬纤维。

[0028] 模制制品具体地包括纤维、单丝、多丝纱线、短纤维纱线、带材、条状物和膜。模制制品优先地为纤维。

[0029] 在一个优选的实施方式中, 模制制品是线密度为至多15dtex、优先地至多12dtex、最优先地至多10dtex的纤维。这是因为, 由这种纤维生产的制品不仅示出了良好的颜色强度, 而且也非常柔韧, 这给穿戴该制品的人提供了高水平的舒适度。线密度也被称为纤度 (titer) 是通过测量10米这种材料的以mg计的重量来测定的, 为了方便地表示为dtex (g/10km) 或丹尼尔 (den, g/9km)。

[0030] 超高分子量聚乙烯可以是直链或者支链的, 但优先地使用直链聚乙烯。本文中“直链聚乙烯”被理解为指的是每100个碳原子小于1个侧链的聚乙烯、优先地每300个碳原子小于1个侧链的聚乙烯; 其中侧链或支链通常包含至少10个碳原子。在聚乙烯或UHMWPE样品中的侧链是通过FTIR在2mm厚的压塑膜上通过使用基于NMR测量的校准曲线定量 1375cm^{-1} 处的吸光度来测定的 (例如EP 0 269 151中所述)。直链聚乙烯还可以包含至多5摩尔%的一种或多种可与其共聚的其他烯烃, 诸如丙烯、丁烯、戊烯、4-甲基戊烯、辛烯。直链聚乙烯具有高的摩尔质量, 具有至少4d1/g、更优先地至少8d1/g、最优先地至少10d1/g的特性粘度 (IV, 在 135°C 下在十氢化萘中的溶液测得)。特性粘度是分子量的一个量度, 其与诸如Mn和Mw的实际摩尔质量参数相比能够更容易地测得。高分子量指的是至少400,000g/mol的重均分子量 (Mw)。

[0031] 在本发明的一个优选实施方式中, 经着色模制的UHMWPE制品本质上由UHMWPE、颜色增强剂和着色剂组成。

[0032] 在本发明的另外一个优选的实施方式中, 经着色模制的UHMWPE制品包含高度取向的UHMWPE。在本发明的上下文中, 高度取向指的是模制制品已经被拉伸, 结果UHMWPE聚合物链的走向基本上与拉伸的方向平行。优先地, 取向度F为至少0.90、更优先地至少0.95。取向度的定义如下式 $F = (90^{\circ} - H^{\circ}) / 2 \cdot 90^{\circ}$, 其中 H° 是在赤道上沿最强反射的Debye环的散射强度的高度的一半时的宽度。包含高度取向的UHMWPE的模制制品可以在取向方向上具有至少1.2GPa的拉伸强度和至少40GPa的拉伸模量。优先地, 经着色模制的制品是包含颜色增强剂的高度取向的UHMWPE纤维。包含颜色增强剂的高度取向的UHMWPE纤维可以具有至少1.2GPa的拉伸强度和至少40GPa的拉伸模量。

[0033] 优先地, 本发明的方法的模制步骤b) 是凝胶纺丝工艺, 例如描述于诸如EP 0205960 A、EP 0213208 A1、US 4413110、GB 2042414 A、EP0200547 B1、EP 0472114 B1、WO

01/73173 A1和Advanced Fiber Spinning Technology, Ed.T.Nakajima, Woodhead Publ.Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7以及它们中所引用的文献中。凝胶纺丝被理解为至少包括以下步骤:从超高分子量聚乙烯在纺丝溶剂中的溶液中纺至少一根长丝;将所得到的长丝冷却,以形成凝胶长丝;从凝胶长丝去除至少部分纺丝溶剂;并且在去除纺丝溶剂之前、去除纺丝溶剂时或去除纺丝溶剂之后的至少一个拉伸步骤中拉伸该长丝。

[0034] 用于本发明的合适的着色剂可以是染料或颜料,而使用染料时获得最好的结果。染料可以是常规的离子性染料,即酸性或碱性染料,也称为反应性染料;以及分散染料。酸性染料包含一个或多个酸性基团,例如SO₃H或其盐(例如-SO₃Na)。酸性染料的常见结构类型是单偶氮染料和蒽醌染料。碱性染料包含碱性基团,例如-N(CH₃)₂或其盐(例如NH(CH₃)₂Cl)。

[0035] 优选地,本发明中使用的着色剂是分散染料。分散染料优选地是非离子性的,并且可以是不溶于水的。它们可以很容易地溶解或分散于溶剂中,以获得染料浴(dyeing bath)。这类染料进一步描述于例如EP 0732439中。

[0036] 适合用于本发明的离子性染料和分散染料的其他例子列于Textile Chemist and Colorist, 24 (7), 1992中的“Dyes and Pigments by Color Index and Generic Names”中, Textile Chemist and Colorist是美国纺织化学家和染色家协会(American Association of Textile Chemists and Colorists)的一个出版物,其通过引用包含于本文中。

[0037] 优选地,本发明中所使用的着色剂具有至多2000g/mol的分子量。一方面,在较高的分子量时,在常见溶剂中、尤其水中的可分散性会降低。另一方面,模制制品对着色剂的亲和力会更低。分子量小于200g/mol的着色剂容易被模制制品吸收,也可以相对容易地从模制制品中去除。例如通过将这种着色剂化学固定于模制制品中,可以解决该问题。这种固定助剂对于本领域技术人员来说是已知的。优选地,本发明的方法中所使用的着色剂的分子量为至少200g/mol。

[0038] 根据本发明的方法中所使用的尤其优选的着色剂是偶氮染料、喹啉酮染料和蒽醌染料。

[0039] 本发明的方法包括以下步骤:

[0040] a) 提供UHMWPE、着色剂和颜色增强剂,

[0041] b) 将UHMWPE模制成模制制品,

[0042] c) 在模制步骤之前或者模制步骤时向UHMWPE中添加颜色增强剂,以及

[0043] d) 在模制步骤之前或者模制步骤时或者模制步骤之后向UHMWPE中添加着色剂。

[0044] 根据步骤d),可以在本发明的方法中的不同阶段引入着色剂。

[0045] “在模制步骤之前或者模制步骤时向UHMWPE中添加着色剂”被理解为在本方法的模制步骤中存在着色剂。在模制步骤之前或者模制步骤时添加着色剂可具有以下优点:着色剂可以均匀地分布于整个经着色模制的UHMWPE制品中。

[0046] 在一个优选的实施方式中,在向本方法提供UHMWPE或颜色增强剂之前,向UHMWPE或颜色增强剂中添加着色剂。这种方法可以具有以下优点:通过避免向模制UHMWPE制品中添加着色剂的额外处理步骤,经着色模制的UHMWPE制品的生产过程整体简化了。

[0047] 在另一个优选的实施方式中,在模制步骤后,将着色剂添加到UHMWPE,即包含

UHMWPE和颜色增强剂的模制制品与着色剂接触。使模制制品与着色剂接触可以具有以下优点：使本方法的模制步骤和着色步骤分开(disconnect)，这导致本发明的方法的灵活性增加。这可导致以下优点：可以在根据本发明的方法被较少扰动的情况下制备出多种该方法制得的经着色模制的UHMWPE制品。例如，模制步骤可以以连续的方法步骤进行，而着色步骤可以分批进行。

[0048] 根据本发明的模制UHMWPE制品的着色过程还包括包含所述模制制品的产品的染色过程，例如将包含纤维的织物染色。

[0049] 在一个优选的实施方式中，着色剂可以在模制步骤后通过包含着色剂的溶液或分散体、更优选地包含着色剂的溶液的方式添加到方法中。在这种情况下，可以通过将制品浸渍到具有所述溶液或分散体的容器(也称为染料浴)中，来容易地将着色剂添加到模制UHMWPE制品中。或者，但不限于此，可以将着色剂的溶液或分散体喷到模制UHMWPE制品上或者通过使用级联辊(cascading roll)技术可以将着色剂的溶液或分散体添加到UHMWPE制品中。可以通过一种或多种着色剂和/或着色技术，使模制UHMWPE制品多次着色。

[0050] 在模制UHMWPE制品与着色剂接触之前，可以清洗模制制品。清洗模制制品可以从制品表面去除杂质，并且为着色过程准备模制制品。可以使用可选地包含一种或多种清洁剂或其他添加剂的、热的或冷的适当溶剂(诸如水)，来进行模制制品的清洗。清洗过程可以包含超过一次清洗步骤，并且优选地用一个或多个使用合适溶剂(例如水)的漂洗步骤来完成。

[0051] 可选地，可在与着色剂接触之前，将模制UHMWPE制品干燥。

[0052] 在本发明的一个优选实施方式中，通过将模制制品浸没在包含着色剂的水性染料浴中，来使模制UHMWPE制品与着色剂接触。水性染料浴可以具有从约2到11范围中的pH值，从而酸性染料浴的pH可以为约2.5至6.5，碱性染料浴的pH可以为约8.5至10.5，分散染料浴的pH可以为约4.5至6.5。可以使用各种化合物诸如有机或无机的酸和碱以及本领域中公知的缓冲体系，来调节pH。可以使用表面活性剂、通常非离子型表面活性剂来辅助着色剂在染料浴中的分散。可以搅拌染料浴，来优化着色过程。

[0053] 可选地，染料浴还包含其他物质；这些物质包括但不限于染料助剂(例如Univadine PB.)、UV稳定剂、交联剂、至少一种其他着色剂。

[0054] 可以在室温下通过向水中连续加入所需成分来制备染料浴。优选地，在将染料添加到浴中之前，使用合适的酸或碱调节pH。使用前，可以加热染料浴。

[0055] 优选地，染料浴中的着色过程是在30至130°C的温度下进行的。低于30°C时，着色剂到模制UHMWPE制品中的迁移可能太慢。高于130°C时，在模制UHMWPE制品中发生过度的收缩和强度损失。优选地，在着色过程中待着色的模制制品是绷紧的(taut)，因为否则的话会发生模制制品的强度损失。

[0056] 选择在染料浴中的着色时间，以使颜色强度尽可能地高。一般来说，30分钟的着色时间后、尤其60分钟后在颜色强度方面未获得明显的进一步改善。

[0057] 可选地，本发明的方法还包括经着色模制的制品的清洗。清洗经着色模制的制品可以从制品表面去除杂质和过量染料。可以使用可选地包含一种或多种清洁剂或其他添加剂的、热的或冷的适当溶剂(诸如水)，来进行经着色模制的制品的清洗。清洗可以包含多于一个步骤，并且优选地用一个或多个使用合适溶剂(例如水)的漂洗步骤来完成。

[0058] 可以使用标准设备来进行本方法的上述步骤中的一个或多个。优选地使用双螺杆挤出机来至少进行模制步骤b) 的一部分。使用双螺杆挤出机可以提供以下优点：稳定的模制过程，以及UHMWPE、颜色增强剂和（如果在模制过程之前添加的话）着色剂在模制的UHMWPE制品中的均匀组成。

[0059] 可选地，如果在着色之前进行机械操作的话，那么模制UHMWPE制品（优选地纤维）会获得较高的颜色强度。机械操作具体是指，使纤维以分力（component force）在垂直于纤维的方向作用于该纤维上的方式暴露于弯曲载荷（flexural load）。因此，在本发明方法的另外一个更好的实施方式中，在染色之前，将模制的制品暴露于弯曲载荷。由于，几乎无一例外，弯曲载荷也发生在模制制品的处理中，通过例如塔丝纶化（taslanization）、卷曲、扭曲、加倍（doubling）、机织、针织或编织，因此在模制制品已经被并入到制品中后当该模制制品被着色时也获得了前面所述的多个优点。

[0060] 本发明还涉及通过本发明的方法能够获得的具有增强的颜色强度的经着色模制的UHMWPE制品。

[0061] 本发明还涉及包含根据本发明的经着色模制的UHMWPE制品的产品，优选地，本发明涉及包含经着色模制的UHMWPE制品的织物。

[0062] 包含本发明的模制制品的产品可以是但不限于如下产品，所述产品选自由渔线和渔网、地网、货网和幕帘、风筝线、牙线、网球拍线、帆布、帐篷布、无纺布、织物带、压力容器、软管、脐带电缆、电缆、光纤和信号电缆、汽车装置、建筑材料、耐切割制品以及耐切割制品、防护手套、复合运动装置、滑雪橇、头盔、划艇、独木舟、自行车和船体和桅杆、扬声器筒（speaker cones）、高性能电子绝缘、天线罩、帆、土工织物组成的组。

[0063] 可以通过加工根据本发明的经着色模制的制品，来获得包含本发明的模制制品的织物或产品。或者，可以通过将包含模制制品的织物或制品染色，来获得包含模制制品的织物或产品。

[0064] 相对于模制制品的重量，存在于模制UHMWPE制品中的着色剂的量通常为0.01至5重量%、优选地0.1至3重量%、甚至更优选地0.2至2重量%。在本方法中，优选地添加比最终制品中目标量稍微更多量的着色剂。使用这样更大的量来补偿UHMWPE处理中染料的损失或者染色过程中不定量的染料获取。

[0065] 现将通过如下实施例和对比实验来进一步说明本发明，但不限于此。

[0066] 测试程序

[0067] 特性粘度（IV）测定如下：根据ASTM-D1601/2004在135°C下在十氢化萘中，溶解时间为16小时，以2g/1溶液的量使用DBPC作为抗氧化剂，通过将在不同浓度下测得的粘度外推至零浓度。在IV和M_w之间存在多个经验关系，但这种关系高度依赖于摩尔质量分布。基于方程 $M_w = 5.37 \times 10^4 [IV]^{1.37}$ （参见EP 0504954 A1），4.5 dL/g的IV相当于约422 kg/mol的M_w。

[0068] 使用数据分光光度计进行颜色强度测量，以确定织物的反射（R）并使用反射率测量结果评估针织织物的染料浓度，表示为K/S因子。对于所采用的不同染料来说，在特定波长下进行测量（Blue Cibacet EL-B在590 nm处，Turquoise Cibacet G在610 nm处，Black Cibacet EL-FGL在590 nm处）。将反射读数（R）代入到Kubelka Munck方程的变形形式 $K/S = (1-R)^2 / 2R$ 中，并被报道为K/S值（E.R.Trotman，“Dying and Chemical Technology of Textile Fibers”第643页，第4版，1970，Charles Griffin & Company Ltd., London,

England)。

[0069] 根据标准EN ISO 105-C10、EN ISO 105-X12和EN ISO 105-X05在经染色的织物上进行色牢度测量。

[0070] 对比实验A、B和C

[0071] 在平针13针Shima Seiki针织机上,将Dyneema® 440-SK65针织成单面针织(single jersey)结构中的面密度为260克每平方米的织物。在70℃下,将织物用1g/l的Invadine DA (Huntsman) 和1g/l的碳酸钠连续清洗20分钟,然后用热水在70℃下漂洗并在15℃下用冷水漂洗。

[0072] 然后分别使用Blue Cibacet EL-B(织物A)、Turquoise Cibacet G(Fabric B) 和Black Cibacet EL-FGL(织物C),使经清洗和漂洗的织物进行着色过程。

[0073] 通过在25℃下向水中添加染料助剂Univadine PB,来制备染料浴。使用乙酸将pH设置为5.5。5分钟后,将各个染料添加到溶液中。基于干燥的织物,助剂和染料的量均为2重量%。将经漂洗的织物浸没于染料浴(对于100g织物来说,大约1升)中,并且将染料浴温度升高到110℃的温度并保持在恒定温度下60分钟。将该浴冷却到60℃,之后将液体排出。使用热水(70℃)和冷水(15℃)连续漂洗经染色的织物。在环境条件下将所获得的织物空气干燥24小时。

[0074] 评估所获得的经着色的Dyneema® 440-SK65织物的颜色强度,报于表1中。

[0075] 对比实验D

[0076] 重复对比实验A,不同之处在于在EP 0873445 B1中所描述的超临界CO₂条件下将织物进行染色过程。此处,将经清洗和漂洗的织物空气干燥24小时之后,置于高压釜中。高压釜中充入了基于干燥织物的2重量%的Blue Cibacet EL-B、通入二氧化碳,并以2℃/min的速率加热到120℃。在达到操作温度后,在搅拌并维持操作温度的同时,用二氧化碳将高压釜加压到25MPa。在60分钟的染色时间中保持压强和温度。染色时间过后,允许高压釜冷却到室温,同时以1MPa每分钟的速率释放压强。将经染色的织物用热水(70℃)和冷水(15℃)连续漂洗,并在室温下空气干燥24小时。评估所获得的经着色的Dyneema® 440-SK65织物的颜色强度,报于表1中。

[0077] 实施例1、2和3

[0078] 进行与对比实验A、B和C相同的实验,不同之处在于:针织织物所采用的纱线是通过凝胶纺丝技术从由5重量%的矿物纤维(在商品名RB215-Roxul™1000下出售,矿物纤维的平均直径为5.5微米)和95重量%的IV为27.0d1/g的UHMwPE组成的干燥共混物制备的。此处,将干燥共混物以9重量%的浓度与十氢化萘混合。将所获得的浆料进料到螺杆直径25mm且配备有齿轮泵的双螺杆挤出机中。将溶液以这样的方式加热到180℃的温度。将溶液泵过具有64个孔的喷丝头,每个孔具有1微米的直径。将所获得的长丝总共以80的因子进行拉伸,并在热风烘箱中干燥。干燥后,将长丝进一步加工成所述织物。通过对比例A、B和C的染色过程,制备3种经染色的织物,获得织物1(Blue Cibacet EL-B)、织物2(Turquoise Cibacet G) 和织物3(Black Cibacet EL-FGL)。织物1、2和3进行与对比实验相同的测试条件。结果报于表1中。织物1还进行根据EN ISO 105的色牢度测试。结果报于表2中。

[0079] 实施例4

[0080] 使用根据实施例1-3制得的织物，重复根据对比实验D的超临界CO₂染色过程。结果也报于表1中。

[0081] 表1

[0082]

对比例/实施例	颜色强度 (K/S 因子)
对比例 A	2.1
对比例 B	1.1
对比例 C	1.7
对比例 D	1.0
实施例 1	6.1
实施例 2	2.4
实施例 3	5.3
实施例 4	2.3

[0083] 表2

[0084]

织物1的色牢度	水平	标准
清洗	4-5	EN ISO 105-C10
染色	4-5	EN ISO 105-X12
干摩擦	5	EN ISO 105-X12
湿摩擦	4-5	EN ISO 105-X12
甲醇	4-5	EN ISO 105-X12
DMF	4-5	EN ISO 105-X12
有机溶剂(干洗)	1-2	EN ISO 105-X05